Ueber die Oberflächenspannung nichtleitender Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Ferdinand Schulze

aus Kassel-Rotenditmold in Hessen-Nassau.

ACAD. ... BIBL.

Rostock

Druck von Eichemeyer & Fett, G. m. b. H.

1911.

Referent: Professor Dr. A. Heydweiller.

Meiner lieben Mutter zum 70. Geburtstage
in Dankbarkeit gewidmet.

Inhalt:

I. Einleitung . . . . . Seite 5
II. Versuchsanordnung . . . . . „ 7
III. Gang der Untersuchung . . . . . „ 11
IV. Ausführliche Beobachtungsangaben einer Versuchsreihe . . . . . „ 15
V. Beobachtungsmaterial . . . . . „ 18
VI. Berechnung der Messungen . . . . . „ 18
VII. Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse . . . . . „ 20
VIII. Die Konstanten A und B . . . . . „ 30
IX. Die Volumenänderungen beim Auflösen . . . . „ 34
Anhang: Kurventafeln . . . . . „ 36

I. Einleitung.

Von den vielen Untersuchungen, welche über die Kapillarität und Oberflächenspannung angestellt worden sind, beschäftigen sich nur verhältnismäßig wenige mit organischen Substanzen, während dagegen die Literatur über die Oberflächenspannung anorganischer Verbindungen und wässriger Salzlösungen sehr umfangreich ist. Die große Fülle der angestellten Beobachtungen geben einen Beweis dafür, daß die Kenntnis dieser Erscheinungen von großer Wichtigkeit für die Physik ist. Einen anderen Beweis liefern uns die mancherlei Methoden, welche bedeutende Gelehrte zur Untersuchung der Oberflächenspannung aufgestellt und ausgebildet haben. Eine gute Zusammenstellung der verschiedenen Methoden, sowie der dazugehörenden Literatur findet sich außer in Winkelmanns „Handbuch der Physik" auch in H. Freundlichs „Kapillarchemie" (Leipzig 1909).

Die Arbeiten, welche über organische Verbindungen vorliegen, lassen sich in drei Gruppen einteilen: Zur ersten Gruppe gehören diejenigen, die sich mit der Oberflächenspannung reiner organischer Verbindungen beschäftigen. Die Untersuchungen der zweiten Gruppe

haben als Gegenstand die Oberflächenspannung organischer Substanzen in wässriger Lösung, und die Arbeiten der dritten Gruppe endlich untersuchen die Oberflächenspannung organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln oder diejenige organischer Flüssigkeitsgemische. Von diesen Gebieten wiederum ist das erste am meisten, das letzte am wenigsten erforscht.

Die uns vorliegenden Publikationen der letzten Gruppe sind verfasst von Duclaux[1]), Rodenbeck[2]), Traube[3]), Jäger[4]), Sutherland[5]), Ramsay und Aston[6]), Oettgen[7]), Herzen[8]), Whatmough[9]), Pekár[10]), Ritzel[11]).

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Heydweiller untersuchte ich mehrere organische Lösungen. Die meisten dieser Lösungen sind bereits in der zitierten Arbeit von Whatmough behandelt worden, jedoch sind

---

1) G. Duclaux, Annales de chimie et de physique, Bd. (5) 13, p. 76. 1878.
2) H. Rodenbeck, Inaug.-Dissert. Bonn 1879. Beiblätter Bd. 4 p. 104, 1880.
3) J. Traube, Journal für praktische Chemie. Neue Folge Bd. 31, p. 177. 1885.
4) G. Jäger, Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Bd. 101 II. A, p. 158. 1892.
5) W. Sutherland, The Philosophical Magazine, Bd. (5) 38, p. 194. 1894.
6) Ramsay und Aston, Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 15. p. 89. 1894.
7) P. Oettgen, Inaug.-Dissert. Rostock 1899.
8) E. Herzen, Archives des science physiques et naturelles. Genf, Bd. (4) 12 p. 232. 1901.
9) Whatmough, Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. 39 p. 129. 1902.
10. D. Pekár, Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. 38 p. 433. 1902.
11. Ritzel, Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. 60, p 319. 1907.

gegen seine Methode und gegen seine Resultate starke Einwände erhoben worden, z. B. von Mathias Cantor[1]), so daß eine nochmalige Untersuchung wohl berechtigt ist. Ein anderer Uebelstand der Whatmough'schen Arbeit liegt darin, daß sie keine Angaben über die spezifischen Gewichte der Lösungen enthält, wodurch ein Vergleich mit anderen Resultaten sehr erschwert wird. Endlich erstrecken sich seine Beobachtungen auf konzentriertere Lösungen von etwa 2-fach normal aufwärts.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration bis zu größtmöglichen Verdünnungen zu untersuchen, um die verschiedenen bei den Lösungen auftretenden Einflüsse, nämlich Kohäsion des gelösten Körpers und Wechselwirkung zwischen ihm und dem Lösungsmittel, zu trennen.

II. Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung der Kapillarkonstanten der untersuchten Lösungen diente die Quincke'sche Methode der Tropfen und Blasen. Sie hat vor anderen Methoden den schätzenswerten Vorzug, daß sie unabhängig

[1]) M. Cantor, Annalen der Physik, Bd. 7, p. 698, 1902.

ist von jedem Einfluß des Randwinkels und mithin der Benetzung.

Die Versuchsanordnung ist ähnlich der früher von Piepenstock[1]) benutzten.

Auf dem beweglichen Schlitten einer optischen Bank war an einer vertikalen Führung ein verschiebbares Tischchen angebracht, über dessen Mitte sich in einiger Entfernung eine runde, auf der unteren Fläche schwach konkave Messingplatte von etwa 30 mm Durchmesser befand, welche in der Mitte durchbohrt und mit einem Ansatzrohr versehen war. Dieses Ansatzrohr wurde in einer horizontalen Klemmschraube befestigt, die sich in horizontaler und vertikaler Richtung drehen ließ, und die mit dem anderen Ende an einer senkrechten Eisenstange saß. Den Eisenstab wiederum verband ein horizontaler Ansatz fest mit dem Schlitten. Hierdurch wurde erreicht, daß bei allen horizontalen Verschiebungen des Schlittens auf der optischen Bank der Messingteller stets die gleiche Stellung in Bezug auf das Tischchen beibehielt.

Als Beobachtungsgefäß diente ein Projektionstrog in Würfelform, dessen Kantenlänge 5 cm betrug. Es wurde, etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt, auf das Tischchen gestellt und mit diesem soweit gehoben, bis der Messingteller eintauchte, worauf dann das Tischchen festgeklemmt und in der Flüssigkeit durch Druckvermehrung in dem Ansatzrohr eine Luftblase erzeugt wurde.

---

[1]) H. Piepenstock, Inaug.-Dissert. Münster 1908.

Die Beleuchtung der Blase geschah durch eine Auerlampe. Sie stand im Brennpunkt einer am Ende der optischen Bank befindlichen Sammellinse und war in einem Holzkasten aufgestellt. Die Lichtstrahlen fielen durch eine kreisrunde Oeffnung von 2 cm Durchmesser. Ein über der Lampe aufgehängter Selbstzünder bewirkte die Entflammung, sodaß der Kasten nicht geöffnet zu werden brauchte und ein Verrücken der Lampe ausgeschlossen war.

Die Blase wurde von einem Voigtländer'schen Objektiv Nr. 366 am anderen Ende der optischen Bank auf eine Glasplatte projiziert, deren eine Seite mit Oelpapier beklebt war. Sie hatte eine horizontale und vertikale gravierte Millimetereinteilung und konnte vermöge eines sehr feinen Mikrometertriebes gehoben und gesenkt werden. Außerdem ließ die Befestigung dieser Glasskala auch noch eine seitliche Verschiebung zu.

Neben der Glasskala stand auf einem Stativ mit vertikalem Schraubenfeintrieb ein mit Wasser gefülltes Becherglas. Ein kleiner Trichter, den ein langer Gummischlauch mit dem Ansatzrohr des Messingtellers verband, tauchte in das Wasser nur wenig ein. Wenn Messingteller und Trichterrand sich in Flüssigkeit bezw. Wasser befinden, ist in dem Gummischlauch eine abgesperrte Luftmenge, und durch Heben des Wasserspiegels im Druckgefäß wird in der Flüssigkeit des Beobachtungstroges eine Luftblase erzeugt, deren Größe durch Heben und Senken des Druckgefäßes beliebig reguliert werden kann. Auf dem Wasser lag eine

Schicht Paraffinöl, um zu vermeiden, daß die eingesperrte Luft sich mit Wasserdampf erfüllte.

Der Schlitten des Tischchens der optischen Bank war vermöge einer Seilüberführung über eine Rolle vom Beobachtungsorte aus leicht verschiebbar, so daß sich das Bild der erzeugten Luftblase ohne große Schwierigkeiten stets scharf einstellen ließ.

Die Methode der Tropfen und Blasen erfordert eine genaue Ausmessung der Höhe und des größten Durchmessers. Unter Höhe ist hier nicht die Gesamthöhe zu verstehen, sondern der vertikale Abstand der Kuppe vom Bauch der Blase. Um in der Projektion den größten Blasendurchmesser leicht bestimmen zu können, waren in einiger Entfernung seitlich hinter dem Beobachtungstrog je eine elektrische Glühlampe mit langem horizontalen Faden aufgestellt. Da ein scharfes Bild des glühenden Fadens nur im größten Blasendurchmesser entsteht, so ist hierdurch ein Mittel zu seiner Bestimmung gegeben [1]). Mit Hilfe des Theodoliten wurden die Fäden der Glühlampen, welche an Stativen eingeklemmt waren, auf genau dieselbe Höhe gebracht wie der Bauch der Blase. Die Stative wurden nun so befestigt, daß bei vorsichtiger Behandlung eine Verschiebung der Glühbirnen ausgeschlossen war, da bei der geringsten Lageänderung das Spiegelbild der Glühfäden nicht mehr die nötige Schärfe und Deutlichkeit besitzt. Diese Spiegelbilder stellten in der Pro-

---

[1]) E. Sieg, Inaug.-Dissert. Berlin 1887.

jektion zwei helle Lichtmarken dar, die den größten Blasendurchmesser genau kennzeichneten.

Die Glühlampen waren mit festen Papprollen umgeben, und das Licht konnte nur durch einen schmalen Schlitz austreten. Zur Abblendung allen störenden Lichtes dienten zwei große Pappschirme. Um die von den Glühlampen ausgesandten Wärmestrahlen abzuhalten, stand vor jedem Schlitz ein Absorptionstrog mit Wasser.

Die Schlitten, welche die Sammellinse, das Objektiv und die Glasskala trugen, waren mit Klemmschrauben mit der optischen Bank fest verbunden, um eine Verschiebung und dadurch bedingte Aenderung der Vergrößerung zu vermeiden. Die Vergrößerung war bei der ersten Versuchsreihe achtfach. Es zeigte sich aber, daß eine geringere Vergrößerung vorteilhafter war, einmal, weil die Lichtmarken und die Einstellung schärfer und sicherer wurden, dann auch, weil das alte Institut, in dem diese Versuche ausgeführt wurden, in nächster Nähe der Hauptverkehrsstraße steht und eine völlig erschütterungsfreie Aufstellung nicht zu erreichen war, die dadurch bedingten Ablesefehler aber mit der Vergrößerung wuchsen. Sie wurde daher bei der Mehrzahl der Beobachtungen fünffach genommen.

III. Gang der Untersuchung.

Die Ausgangslösung war eine zweifach Normallösung, die durch Abwägen der zu lösenden Substanz auf einer empfindlichen Wage hergestellt wurde. Die ausgeführte Wägung war auf Milligramm genau. Die

Herstellung der einfachen und 0,5fachen Konzentration geschah durch Verdünnung mit dem betreffenden Lösungsmittel und zwar mit Meßkolben von 50 und 100 ccm Rauminhalt. Die 1,5fache Normallösung wurde aus der zweifachen und einfachen mittels einer Pipette hergestellt. Da diese Lösung nicht immer genau 1,5 normal war, so wurde die Konzentration aus den spezifischen Gewichten berechnet, denn die Dichteänderungen mit der Konzentration sind innerhalb einer Versuchsreihe sehr nahe proportional der Konzentration. Sämtliche Lösungen wurden bei 18° hergestellt.

Sodann bestimmte ich die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten. In einem mit Wasser gefüllten Becherglase befanden sich zwei Reagenzgläser zur Aufnahme des Lösungsmittels und der Lösung. Außerdem tauchte ein Thermometer in das Wasser, welches in zehntel Grade geteilt war und hundertstel Grade zu schätzen gestattete, und ein Rührer. Zur Bestimmung der spezifischen Gewichte diente eine genaue Westphal'sche Wage, mit der man die dritte Dezimale sofort ablesen und die vierte schätzen konnte. Vor und nach jeder Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Lösung wurde dasjenige des Lösungsmittels festgestellt. Bei allen Beobachtungen wurde dafür Sorge getragen, daß die Temperatur des Wasserbades höchstens 0,1° von 18° verschieden war. Nur bei den ersten Untersuchungen zeigen sich größere Abweichungen.

Der Bestimmung des spezifischen Gewichtes folgte eine Ausmessung der Höhe und des Durchmessers der Luftblase in der Flüssigkeit. Es wurden zwei Projektions-

tröge benutzt, einer zur Aufnahme des Lösungsmittels und der andere zur Aufnahme der jeweiligen Konzentration. Beide standen vor der Beobachtung in einem Wasserbade, damit während einer Versuchsreihe die Temperatur der Lösungen nahezu die gleiche blieb. Um eine allzu starke Verdunstung zu vermeiden, bedeckte eine geschliffene Glasplatte die Öffnung des Troges. Sie wurde vor der Projektionslampe ersetzt durch einen dicken Pappdeckel, durch den das Ansatzrohr des Messingtellers hindurchging. Natürlich konnte dadurch kein vollständiger Luftabschluß bewirkt werden, jedoch war die Verdunstung auf ein Minimum beschränkt. Erwähnt sei hier noch, daß der Eisenstab, an dem der Messingteller befestigt war, an einer Klemmschraube ein in zehntel Grade geteiltes Thermometer zur Bestimmung der Flüssigkeitstemperatur trug.

War der Trog vor das Objektiv gebracht und in der Flüssigkeit eine Luftblase erzeugt worden, so wurde vom Beobachtungsorte aus mittels der Seilübertragung derart eingestellt, daß der Rand der Blase und die von den Glühlampen hervorgerufenen Lichtmarken möglichst scharf in der Projektion hervortraten. Die horizontale Millimetereinteilung der Glasskala zeigte einen feinen wagerechten Strich, der durch den Nullpunkt der vertikalen Teilung ging. Dieser wagerechte Strich wurde mit der von den beiden Lichtmarken gebildeten leuchtenden Linie zur Deckung gebracht. Die Kuppe der Blase durfte den passend gewählten horizontalen Teilstrich der vertikalen Teilung nicht direkt berühren, sondern zwischen Blasenrand und Teilstrich blieb ein minimaler

Zwischenraum, wodurch eine größere Genauigkeit in der Einstellung der Höhe erreicht wird, als wenn das Blasenbild den Teilstrich, der immerhin eine gewisse Dicke besitzt, unmittelbar berührt. Mit Hülfe des Mikrometertriebes der Skala und desjenigen des Druckgefäßes konnte innerhalb einer Versuchsreihe immer auf dieselbe Höhe eingestellt werden, so daß nur der Blasendurchmesser gemessen werden brauchte. Es wurden bei jedem Versuche fünf Ablesungen gemacht und zwar jedesmal an einer neuen Blase, die durch Heben oder Senken des Druckgefäßes leicht erzeugt wurde. Da die Skala in Millimeter geteilt war, so konnten mit einer guten Lupe zehntel Millimeter schätzungsweise abgelesen werden. Zur Berechnung benutzte ich den arithmetischen Mittelwert aus den Ablesungen. Die Untersuchung begann mit der Beobachtung des Lösungsmittels, dann folgte eine Konzentration, dann wieder das Lösungsmittel und so fort. Da das Tischchen der optischen Bank vertikal leicht verschiebbar war, bereitete die Auswechslung der Projektionströge keine Schwierigkeit.

Ist das Lösungsmittel stets dasselbe, so wird auch immer auf die gleiche Höhe eingestellt, jedoch mußten bei den verschiedenen Lösungsmitteln auch die Höhen verschieden groß genommen werden. Waren nämlich die Blasendurchmesser sehr groß, z. B. bei Chloroform, in dem die Luftblasen äußerst flach sind, so bildeten die Lichtmarken nicht mehr eine feine Linie, sondern einen Streifen. Aus diesem Grunde wurde für jedes Lösungsmittel die Höhe so gewählt, daß bei dieser Höhe die Lichtmarken scharf und deutlich

hervortraten. Die verschiedenen Höhen betrugen 10, 12, 12,5 und 13 mm.

Alle diese Beobachtungen stehen sehr unter dem Einfluß der Temperatur, auf deren Konstanterhaltung viel Mühe verwandt wurde. Für die Temperaturkonstanz der Lösungen sorgte ein Wasserbad, wie bereits erwähnt wurde. Die Zimmertemperatur konnte durch Heizen und Lüften gleichmäßig erhalten werden, da die meisten Untersuchungen während des Wintersemesters stattfanden.

IV. Ausführliche Beobachtungsangaben einer Versuchsreihe.

Aceton in Benzol.

1. Herstellung der Lösung.

Molekulargewicht von C_3H_6O

$M = 58{,}045_6$

Ein Liter einer 2-normal-Lösung enthält $116{,}091_2$ gr C_3H_6O, mithin sind in

100 ccm Lösung 11,609 gr C_3H_6O.

Gewicht des 100 ccm Kolbens 31,102 gr

Gesamtgewicht 42,711 gr.

2. Spezifische Gewichtsbestimmung.

Benzol:
$t = 17{,}98^0$, $s = 0{,}8817$

2 n-Lösung:
$t = 17{,}98^0$, $s = 0{,}8695$

Benzol:
$t = 17{,}98^0$, $s = 0{,}8816$

1 n-Lösung:
$t = 18{,}00^0$, $s = 0{,}8758$

Benzol:
t = 18,00°, s = 0,8816

0,5 n-Lösung:
t = 18,04°, s = 0,8788

Benzol:
t = 18,00°, s = 0,8816

1,5 n-Lösung:
t = 18,00°, s = 0,8729

Benzol!
t = 18,00°, s = 0,8816.

3. Bestimmung des Durchmessers.

h = 13 mm.

Benzol:

t°	2 r (mm)
17,95	126,8 — 73,0 = 53,8
	126,7 — 73,0 = 53,7
	126,7 — 72,9 = 53,8
	126,5 — 72,7 = 53,8
18,05	126,8 — 73,0 = 53,8
18,00	2 r = 53,8
	r = 26,90 mm

Benzol:

t°	2 r (mm)
17,95	126,8 — 73,0 = 53,8
	126,9 — 73,0 = 53,9
	126,8 — 73,0 = 53,8
	126,8 — 73,0 = 53,8
18,03	126,7 — 73,0 = 53,7
17,99	2 r = 53,80
	r = 26,90 mm

2 n-Lösung:

t°	2 r (mm)
17,90	129,0 — 72,0 = 57,0
	129,0 — 72,0 = 57,0
	128,8 — 71,8 = 57,0
	128,8 — 71,6 = 57,2
18,00	128,8 — 71,8 = 57,0
17,95	2 r = 57,0
	r = 28,50 mm

1 n-Lösung:

t°	2 r (mm)
17,92	127,0 — 71,5 = 55,5
	127,0 — 71,5 = 55,5
	127,0 — 71,5 = 55,5
	127,0 — 71,5 = 55,5
17,99	127,0 — 71,5 = 55,5
17,95	2 r = 55,5
	r = 27,75 mm

Benzol:

t°	2 r (mm)
17,98	127,2 — 73,5 = 53,7
	127,2 — 73,5 = 53,7
	127,3 — 73,5 = 53,8
	127,3 — 73,5 = 53,8
18,05	127,3 — 73,5 = 53,8
18,01	2 r = 53,8
	r = 26,90 mm

Benzol:

t°	2 r (mm)
18,00	127,5 — 73,8 = 53,7
	127,6 — 73,8 = 53,8
	127,5 — 73,8 = 53,7
	127,5 — 73,8 = 53,7
18,10	127,5 — 73,8 = 53,7
18,05	2 r = 53,7
	r = 26,85 mm

Benzol:

t°	2r (mm)
17,95	127,4 — 73,5 = 53,9
	127,4 — 73,6 = 53,8
	127,4 — 73,6 = 53,8
	127,3 — 73,5 = 53,8
18,95	127,3 — 73,5 = 53,8
18,00	2 r = 53,8
	r = 26,90 mm

0,5 n-Lösung:

t°	2 r (mm)
18,00	127,7 — 73,0 = 54,7
	127,6 — 73,0 = 54,6
	127,6 — 72,9 = 54,7
	127,5 — 73,1 = 54,4
18,10	127,6 — 73,0 = 54,6
18,05	2 r = 54,6
	r = 27,30 mm

1,5 n-Lösung:

t°	2 r (mm)
18,02	129,2 — 73,0 = 56,2
	129,3 — 73,1 = 56.2
	129,3 — 73,1 = 56,2
	129,3 — 73,1 = 56,2
18,08	129,3 — 73,1 = 56,2
18,05	2 r = 56,2
	r = 28,10 mm

V. Das Beobachtungsmaterial.

Zur Untersuchung gelangten folgende Lösungen von

Schwefelkohlenstoff,
Chloroform,
Azeton,
Methylalkohol,
Aethylaether,
Toluol in Benzol

sowie von Benzol in den vorgenannten Flüssigkeiten als Lösungsmittel, ferner noch von

Azeton in Chloroform und von
Chloroform in Azeton.

Sämtliche Substanzen wurden als chemisch rein von Kahlbaum in Berlin bezogen.

VI. Berechnung der Messungen.

Die Formel zur Berechnung der Kapillarkonstanten, welche Quinke für die Methode der Tropfen und Blasen aufgestellt hatte, besaß keine allzu große Genauigkeit, sodaß die nach ihr berechneten Werte erhebliche Abweichungen von den mit anderen Methoden gewonnenen Werten aufwiesen. Diese Tatsache wurde von verschiedenen Forschern festgestellt, und sie bemühten sich Formeln zu finden, welche größeren Anspruch auf Genauigkeit erheben konnten. Herr Prof. Heydweiller[1]) berechnete eine Tabelle, welche zu jedem Werte des Quotienten $h : r$ einen zugehörigen

[1]) A. Heydweiller. Wied. Ann. Bd. 65 p. 311, 1898.

Wert des Verhältnisses der Quadratwurzel aus der spezifischen Kohäsion zur Blasenhöhe, nämlich $a : h$, liefert. Die Zuverlässigkeit dieser Tabelle wurde bereits mehrmals durch Messung an Tropfen und Blasen bestätigt.

Tabelle 1.

$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	Diff.	$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	Diff.
0,30	0,931		0,43	0,9629	
0,31	0,932		0,44	0,9673	44
0,32	0,933		0,45	0,9720	47
0,33	0,934		0,46	0,9770	50
0,34	0,936		0,47	0,9823	53
0,35	0,938		0,48	0,9880	57
0,36	0,9398		0,49	0,9941	61
0,37	0,9423	25	0,50	1,0006	65
0,38	0,9451	28	0,51	1,0075	69
0,39	0,9482	31	0,52	1,0148	73
0,40	0,9515	33	0,53	1,0225	77
0,41	0,9550	35	0,54	1,0306	81
0,42	0,9588	38	0,55	1,0391	85
		41			

Mittels dieser Tabelle wurde nicht die Oberflächenspannung α selbst, sondern das Verhältnis $\frac{\Delta \alpha}{\alpha}$ berechnet, das ist die Änderung der Oberflächenspannung der Lösung gegen das Lösungsmittel.

Ist h die Blasenhöhe,

r der größte Blasenhalbmesser,

a^2 die spezifische Kohäsion,

s das spezifische Gewicht der Lösung,

s_0 das spezifische Gewicht des Lösungsmittels, so ergibt sich $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ aus der Formel:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{(a^2 . s)\ \text{Lösung}}{(a^2 . s_0)\ \text{Lösungsmittel}} - 1$$

$$= \frac{\left(\frac{a}{h}\right)^2 \cdot s\ \text{Lösung}}{\left(\frac{a}{h}\right)^2 \cdot s_0\ \text{Lösungsmittel}} - 1$$

Für die Gültigkeit dieser Formel wird gefordert, daß Lösung und Lösungsmittel gleiche Temperatur haben. Die Temperaturunterschiede betrugen bei meinen Untersuchungen nur einige hundertstel Grad, — ausgenommen bei der ersten Beobachtungsreihe — und daher wurde von einer Korrektion abgesehen.

VII. Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse meiner Beobachtungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Hierin bezeichnet:

s das spezifische Gewicht,
m die Anzahl der Grammaequivalente im Liter Lösung,
r den Blasenhalbmesser,
h die Blasenhöhe,
t die Temperatur,
$\frac{100\,\Delta\alpha}{\alpha}$ die prozentische Änderung der Oberflächenspannung der Lösung gegen das Lösungsmittel,

$100\,\Delta = \frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha \cdot m}$ die aequivalente prozentische Änderung der Oberflächenspannung.

Die Beobachtungen und ihre graphische Darstellung zeigen an, daß für Konzentrationen zwischen 0,5- und 2-normal Δ nahezu eine lineare Funktion der Konzentration ist, oder daß sich $\frac{\Delta\,\alpha}{\alpha}$ als quadratische Funktion der Konzentration darstellen läßt, also gesetzt werden kann

$$(1)\quad \frac{\Delta\,\alpha}{\alpha} = A\,m + B\,m^2.$$

In dieser Gleichung sind A und B zwei Konstanten, welche nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Für 4 Beobachtungen bei den Konzentrationen m = 0,5, 1, 1,5, 2 ergibt sich:

$$A = \frac{\Sigma\,\frac{\Delta\,\alpha}{\alpha}\,m\;\Sigma\,m^4 - \Sigma\,\frac{\Delta\,\alpha}{\alpha}\,m^2\,\Sigma\,m^3}{\Sigma\,m^2\,\Sigma\,m^4 - (\Sigma\,m^3)^2}$$

$$B = \frac{\Sigma\,\frac{\Delta\,\alpha}{\alpha}\,m^2\;\Sigma\,m^2 - \Sigma\,\frac{\Delta\,\alpha}{\alpha}\,m\;\Sigma\,m^3}{\Sigma\,m^2\,\Sigma\,m^4 - (\Sigma\,m^3)^2}$$

Die Übereinstimmung der beobachteten mit den nach Formel (1) berechneten Werten von Δ ist befriedigend. Nur bei der 0,5 fachen Normallösung zeigt sich einige Male eine erhebliche Differenz. Diese ist aber darauf zurückzuführen, daß für Konzentrationen unter 1 Normal wegen der Kleinheit von $\Delta\,\alpha$ die Genauigkeit des beobachteten Wertes nur noch eine mäßige ist.

Aus der ersten Gleichung geht durch Division mit m die Beziehung hervor:

$$(2)\quad \frac{\Delta\,\alpha}{\alpha \cdot m} = A + B\,m.$$

Diese Form der Gleichung läßt ohne weiteres die Bedeutung der Konstanten A und B erkennen. Es ist A der Wert für $\Delta = \frac{\Delta \alpha}{\alpha . m}$ bei unendlicher Verdünnung, d. h. wenn $m = O$ wird, während $A + B$ den Wert $\Delta = \frac{\Delta \alpha}{\alpha . m}$ für $m = 1$, also eine Normallösung, darstellt.

Das erste, der Konzentration selbst proportionale Glied in Formel (1) wird von dem Einfluß der gelösten Moleküle auf die des Lösungsmittels herrühren, für welche aber A ein Maß abgibt, während das zweite dem Quadrate der Konzentration proportionale Glied auf die Wechselwirkung (Kohäsion) der gelösten Moleküle, die für eine Normallösung durch B gemessen wird, zurückzuführen ist.

Im Anschluß an die Tabellen veranschaulichen die beigefügten graphischen Darstellungen die Abhängigkeit der aequivalenten prozentischen Änderung der Oberflächenspannung von der Konzentration. Als Abszisse ist der Konzentrationsgrad und als Ordinate $\frac{100 \Delta \alpha}{\alpha . m}$ gewählt. Es ergibt sich, daß die aequivalente Oberflächenspannungsänderung innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches eine lineare Funktion der Konzentration ist. Die vorkommenden Abweichungen sind auf Beobachtungsfehler und bei der 0,5 Normallösung auf Versagen der Methode zurückzuführen.

Tabelle 2. **Schwefelkohlenstoff in Benzol** (h = 20 mm) A = — 0,0061 B = 0,0077

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,9245	17,75	2	41,00	17,55	0,48780	0,9928	1,866	0,93	0,93	+ 0
0,9100	17,80	1,362	40,75	17,65	0,49079	0,9946	0,625	0,46	0,44	- - 0,02
0,9026	17,60	1	40,50	17,70	0,49382	0,9966	0,212	0,21	0,16	— 0,05
0,8918	17,75	0,5	40,00	17,78	0,50000	1,0006	— 0,191	- 0,38	— 0,22	+ 0,16
0,8818	17,80	0	39,25	17,82	0,50955	1,0072	—	—	—	—

Tabelle 3. **Benzol in Schwefelkohlenstoff** (h = 12 mm) A = — 0,0224 B = 0,0016

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
1,1948	18,04	2	28,25	17,98	0,42477	0,9608	— 3,862	— 1,93	— 1,92	+ 0,01
1,2110	18,02	1,554	28,70	18,05	0,41811	0,9581	— 3,104	— 1,99	— 1,99	± 0
1,2313	18,05	1	29,25	18,08	0,41025	0,9551	— 2,093	— 2,09	— 2,08	+ 0,01
1,2498	18,02	0,5	29,70	18,05	0,40404	0,9529	— 1,081	— 2,16	— 2,16	± 0
1,2682	18,02	0	30,10	18,00	0,39867	0,9511	—	—	—	—

Tabelle 4. **Chloroform in Benzol.** (h = 13 mm) A = —0,0328 B = 0,0129

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,9779	17,95	2	39,75	18,04	0,32704	0,9337	1,343	— 0,67	0,70	— 0,03
0,9537	18,05	1,5	35,25	18,05	0,36879	0,9420	— 2,060	— 1,47	— 1,35	+ 0,12
0,9296	18,04	1	31,90	18,07	0,40752	0,9541	— 2,072	— 2,07	— 1,99	+ 0,08
0,9056	18,02	0,5	29,00	18,06	0,44827	0,9712	— 1,146	— 2,29	— 2,64	— 0.35
0,8816	18,00	0	26,90	18,00	0,48327	0,9900	—	—	—	—

Tabelle 5. **Benzol in Chloroform.** (h = 10 mm) A = — 0,0041 B = 0,0064

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
1,3820	18,02	2	19,00	18,00	0,52631	1,0197	1,734	0,87	0,87	+ 0
1,4094	18,00	1,5	19,75	17,98	0,50632	1,0050	0,778	0,52	0,55	+ 0,03
1,4367	18,05	1	20,50	18,02	0,48780	0,9928	0,261	0,26	0,23	— 0,03
1,4640	18,05	0,5	21,30	18,04	0,46948	0,9820	— 0,057	— 0,11	— 0,08	+ 0,03
1,4914	18,00	0	22,10	18,00	0,45248	0,9732	—	—	—	—

Tabelle 6. **Azeton in Benzol.** (h = 13 mm) A = —0,0246 B = 0,0015

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,8695	17,98	2	28,50	17,95	0,45614	0,9751	— 4,328	— 2,16	— 2,16	± 0
0,8729	18,00	1,5	28,10	18,05	0,46263	0,9784	— 3,298	— 2,20	— 2,23	— 0,03
0,8758	18,00	1	27,75	17,95	0,46846	0,9815	— 2,361	— 2,36	— 2,31	+ 0,05
0,8788	18,04	0,5	27,30	18,05	0,47619	0,9858	— 1,168	— 2,34	— 2,38	— 0,04
0,8816	18,00	0	26,90	18,00	0,48327	0,9900	—	—	—	—

Tabelle 7. **Benzol in Azeton.** (h = 12.5 mm) A = 0,0183 B = 0,0024

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,8111	17,98	2	25,25	18,05	0,49504	0,9974	4,615	2,31	2,31	± 0
0,8078	18,05	1,5	25,60	17,95	0,48828	0,9931	3,293	2,19	2,19	± 0
0,8036	17,98	1	25,90	18,06	0,48262	0,9896	2,035	2,03	2,07	+ 0,04
0,7999	18,08	0,5	26,15	18,00	0,47801	0,9869	1,011	2,02	1,94	— 0,08
0,7961	18,05	0	26,40	18,02	0,47348	0,9843	—	—	—	—

Tabelle 8. **Chloroform in Azeton.** (h = 12,5 mm) A = — 0,0272 B = 0,0191

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,9075	18,05	2	40,15	18,03	0,31133	0,9321	2,217	1,11	1,10	— 0,01
0,8794	18,01	1,5	36,00	18,05	0,34722	0,9374	0,182	0,12	0,15	+ 0,03
0,8514	18,06	1	32,10	18,00	0,38940	0,9480	— 0,791	— 0,79	— 0,81	— 0,02
0,8238	18,02	0,5	29,00	18,03	0,43103	0,9634	— 0,869	— 1,74	— 1,76	— 0,02
0,7961	18,05	0	26,40	18,00	0,47348	0,9843	—	—	—	—

Tabelle 9. **Azeton in Chloroform** (h = 10 mm) A = — 0,0143 B = 0,0023.

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
1,3923	18,05	2	21,40	18,00	0,46728	0,9809	— 1,962	— 0,98	— 0,97	+ 0,01
1,4161	18,04	1,5209	22,00	18,03	0,45454	0,9743	— 1,625	— 1,07	— 1,08	— 0,01
1,4421	18,00	1	22,70	18,01	0,44052	0,9675	— 1,215	— 1,21	— 1,20	+ 0,01
1,4673	18,08	0,5	23,40	18,04	0,42735	0,9618	— 0,666	— 1,33	— 1,30	+ 0,03
1,4923	18,03	0	24,10	18,00	0,41493	0,9569	—	—	—	—

Tabelle 10. **Methylalkohol in Benzol** (h = 13 mm) $A = -0{,}0185_2$ $B = 0{,}0002_9$

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,8747	18,05	2	28,40	17,98	0,45774	0,9759	− 3,588	$-1{,}79_4$	$-1{,}79_4$	± 0
0,8768	18,02	1,5	28,00	17,96	0,46428	0,9792	− 2,712	$-1{,}80_8$	$-1{,}80_8$	± 0
0,8782	18,02	1	27,60	18,01	0,47101	0,9829	− 1,817	$-1{,}81_7$	$-1{,}82_3$	$-0{,}00_6$
0,8800	18,02	0,5	27,25	17,98	0,47706	0,9863	− 0,926	$-1{,}85_2$	$-1{,}83_8$	$+0{,}01_4$
0,8816	18,00	0	26,90	18,00	0,48327	0,9900	–	—	—	—

Tabelle 11. **Benzol in Methylalkohol** (h = 12,5 mm) A = 0,0185 B = 0,0027

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,8103	18,05	2	26,60	18,03	0,46992	0,9822	4,771	2,38	2,39	+ 0,01
0,8066	18,03	1,537	27,00	18,00	0,46296	0,9786	3,538	2,30	2,26	− 0,04
0,8023	18,05	1	27,45	18,03	0,45537	0,9747	2,157	2,16	2,12	− 0,04
0,7984	18,06	0,5	27,90	17,96	0,44802	0,9711	0,911	1,82	1,98	+ 0,16
0,7943	18,00	0	28,15	18,00	0,44404	0,9692	—	—	—	—

Tabelle 12. **Aethylaether in Benzol** (h = 13 mm) A = − 0,0810 B = 0,0109

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,8500	18,05	2	33,75	18,03	0,38518	0,9467	− 11,839	− 5,92	− 5,92	± 0
0,8598	18,08	1,406	31,75	18,00	0,40944	0,9548	− 9,293	− 6,61	− 6,57	+ 0,04
0,8660	18,03	1	30,15	18,00	0,43117	0,9634	− 6,990	− 6,99	− 7,01	− 0,02
0,8740	18,02	0,5	28,45	18,02	0,45694	0,9755	− 3,750	− 7,50	− 7,56	− 0,06
0,8816	18,00	0	26,90	18,00	0,48327	0,9900	—	—	—	—

Tabelle 13. **Benzol in Aethylaether** (h = 12 mm) A = 0,0278 B = 0,0039

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,7488	18,05	2	31,10	17,98	0,38585	0,9469	7,132	3,57	3,56	− 0,01
0,7411	18,04	1,5	32,40	18,00	0,37037	0,9424	5,026	3,35	3,37	+ 0,02
0,7332	18,00	1	33,75	18,00	0,35555	0,9391	3,175	3,17	3,17	± 0
0,7251	18,03	0,5	35,00	18,03	0,34285	0,9366	1,499	3,00	2,98	− 0,02
0,7170	18,00	0	35,85	18,00	0,33472	0,9349	—	—	—	—

Tabelle 14. **Toluol in Benzol** (h = 13 mm) A = 0,0055 B = 0,0007

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,8784	18,00	2	26,15	18,07	0,49713	0,9987	1,388	0,69	0,69	+0
0,8791	18,02	1,5	26,35	18,03	0,49335	0,9963	0,983	0,65	0,65	+0
0,8800	18,05	1	26,55	18,05	0,48964	0,9939	0,601	0,60	0,62	+0,02
0,8807	18,05	0,5	26,70	18,07	0,48689	0,9922	0,324	0,64	0,58	−0,06
0,8816	18,00	0	26,90	18,00	0,48327	0,9900	—	—	—	—

Tabelle 15. **Benzol in Toluol** (h = 13 mm) A = −0,0033 B = 0,0000

s bei t°		m	r bei t°		$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha}$	$\frac{100\,\Delta\,\alpha}{\alpha\,.\,m}$		
								beobachtet	berechnet	Differenz
0,8703	18,00	2	26,90	18,00	0,48327	0,9900	−0,664	−0,33	−0,33	+0
0,8699	18,02	1,5	26,80	18,05	0,48507	0,9911	−0,490	−0,33	−0,33	+0
0,8694	18,05	1	26,70	18,02	0,48689	0,9922	−0,327	−0,33	−0,33	+0
0,8689	18,03	0,5	26,60	18,04	0,48872	0,9933	−0,175	−0,35	−0,33	+0,02
0,8684	18,00	0	26,50	18,00	0,49056	0,9944	—	—	—	—

VIII. Die Konstanten A und B.

Durch unsere Darstellung mittels der Formel

$$(2)\ \Delta = \frac{\alpha - \alpha_0}{m \cdot \alpha_0} = A + Bm$$

zerlegen wir den gesamten Einfluß des gelösten Körpers auf die Oberflächenspannung des Lösungsmittels in zwei Teile. Es ist nämlich A die auf 1 gr Mol / L bezogene Änderung der Oberflächenspannung in unendlicher Verdünnung ($m = o$) d. h. bei verschwindender Kohäsion des gelösten Körpers. A stellt also den Teil der Oberflächenspannungsänderung dar, der von der Einwirkung der gelösten Moleküle auf das Lösungsmittel herrührte, während andererseits B ein Maß für die Kohäsion des gelösten Körpers gibt, oder da B die relative Änderung der Oberflächenspannung darstellt, so ist für verschiedene Lösungsmittel $B \cdot \alpha_0$ ein solches Maß. Für denselben Körper in verschiedenen Lösungsmitteln wird man daher Konstanz von $B \cdot \alpha_0$ erwarten dürfen, vorausgesetzt, daß die gelösten Moleküle die gleichen sind, daß also Dissoziation, Polymerisation und chemische Einwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper ausgeschlossen sind und daß das Lösungsmittel keinen Einfluß auf die Kohäsion hat. Das zeigt sich mit einer gewissen Annäherung erfüllt für Lösungen von Benzol in Schwefelkohlenstoff, Azeton, Methylalkohol, für die Lösungen von Chloroform in Azeton und Benzol, und für die von Azeton in Benzol und Chloroform, obwohl die Abweichungen im letzteren Falle die durch Beobachtungsfehler bedingten

überschreiten, was möglicher Weise mit einer chemischen Einwirkung zusammenhängen kann, die nach Dolezalek[1]) zwischen Azeton und Chloroform stattfinden soll. Etwas stärkere Abweichungen noch zeigen die Lösungen von Benzol in Chloroform und Toluol.

Die Größe A ist teils negativ, teils positiv. Sie ist negativ, wenn die Oberflächenspannung des gelösten Körpers kleiner ist als die des Lösungsmittels und auch noch, wenn sie ihr gleich oder wenig größer ist; erst wenn die erstere erheblich größer wird als die letztere wird A positiv. Für denselben gelösten Körper in verschiedenen Lösungsmitteln nimmt daher A ab mit wachsender Oberflächenspannung der letzteren, für dasselbe Lösungsmittel mit verschiedenen gelösten Körpern wächst A mit deren Oberflächenspannung.

1) Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. 64 p. 727. 1908.

Tabelle 16. **Die Konstante B.**

Benzol ($\alpha = 29{,}26$) gelöst in:	α^0	B	B . α^0	In Benzol ($\alpha^0 = 29{,}26$) gelöst:	B	B . α^0
Aethylaether	17,26	0,0039	0,0673	Methylalkohol	0,0003	0,0088
Methylalkohol	22,59	0,0027	0,0610	Toluol	0,0007	0,0205
Azeton	23,35	0,0024	0,0560	Azeton	0,0015	0,0439
Toluol	26,23	0,0000	0,0000	Schwefelkohlenstoff	0,0077	0,2253
Chloroform	26,51	0,0064	0,1696	Aethylaether	0,0109	0,3189
Schwefelkohlenstoff	32,15	0,0016	0,0514	Chloroform	0,0129	0,3774

Chloroform (α 26,51) gelöst in:	α^0	B	B . α^0	In Chloroform (α^0 26,51) gelöst:	B	B . α^0
Azeton	23,35	0,0191	0,4460	Azeton	0,0023	0,0610
Benzol	29,26	0,0129	0,3774	Benzol	0,0064	0,1696

Azeton (α — 23,35) gelöst in:	α^0	B	B . α^0	In Azeton (α^0 23,35) gelöst:	B	B . α^0
Chloroform	26,51	0,0023	0,0610	Chloroform	0,0191	0,4460
Benzol	29,26	0,0015	0,0439	Benzol	0,0024	0,0560

Es muß in den Tabellen 16 und 17 heißen α_0 statt α^0

Tabelle 17. **Die Konstante A.**

Benzol ($\alpha = 29{,}26$) gelöst in:	α^0	A	In Benzol ($\alpha^0 = 29{,}26$) gelöst:	α	A
Aethylaether	17,26	0,0278	Aethylaether	17,26	— 0,0810
Methylalkohol	22,59	0,0185	Methylalkohol	22,59	— 0,0185
Azeton	23,35	0,0183	Azeton	23,35	— 0,0246
Toluol	26,23	— 0,0033	Toluol	26,23	0,0055
Chloroform	26,51	— 0,0041	Chloroform	26,51	— 0,0328
Schwefelkohlenstoff	32,15	— 0,0224	Schwefelkohlenstoff	32,15	— 0,0061

Chloroform ($\alpha = 26{,}51$) gelöst in:	α^0	A	In Chloroform ($\alpha^0 = 26{,}51$) gelöst:	α	A
Azeton	23,35	— 0,0272	Azeton	23,35	— 0,0143
Benzol	29,26	— 0,0328	Benzol	29,26	— 0,0041

Azeton ($\alpha = 23{,}35$) gelöst in:	α^0	A	In Azeton ($\alpha^0 = 23{,}35$) gelöst:	α	A
Chloroform	26,51	— 0,0143	Chloroform	26,51	— 0,0272
Benzol	29,26	— 0,0246	Benzol	29,26	0,0183

IX. Die Volumenänderungen beim Auflösen.

Die vorstehenden Beobachtungen enthalten auch die nötigen Daten, um die beim Auflösen entstehenden Volumenänderungen zu berechnen. Bezeichnen nämlich s_0, s_1 und s die spezifischen Gewichte von Lösungsmittel, gelöstem Körper und normaler Lösung (1 gr Mol / *L*) und *M* das Molekulargewicht des gelösten Körpers, so würde ohne Volumenänderung beim Auflösen die Dichte der Normallösung sein:

$$s_0 = \frac{M(s_1 - s_0)}{1000\, s_1}$$

also die Dichtevermehrung:

$$\frac{M(s_1 - s_0)}{1000\, s_1}$$

Die wirkliche Dichtevermehrung, die sich innerhalb der hier benutzten Konzentrationsgrenzen (0,5 — 2 n) als der Konzentration proportional erweist, ist aber $s - s_0$, es wird also eine Kontraktion oder Dilatation beim Auflösen eintreten, je nachdem

$$s - s_0 \gtrless \frac{M(s_1 - s_0)}{1000\, s_1}$$

ist, und die Differenz der beiden Ausdrücke gibt den Betrag der hierdurch bewirkten Dichtevermehrung oder Verminderung an.

Aus den Beobachtungen für m = 0,5 1 1,5 2 ist $s - s_0$ für die Normallösung im Mittel so abzuleiten, daß man

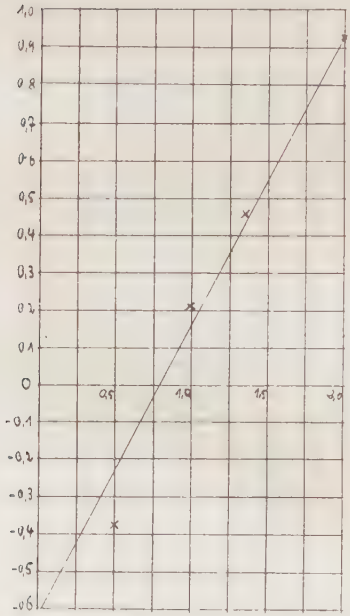
$$\frac{\Sigma(s - s_0)}{5}$$

nimmt, worin für s die Dichten der einzelnen Lösungen einzusetzen sind.

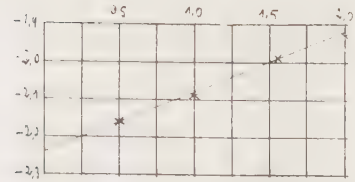
Tabelle 18. **Volumenänderung**

Benzol gelöst in:	$s - s_0$	$\frac{M(s_1 - s_0)}{1000 \cdot s_1}$	Differenz	In Benzol gelöst	$s - s_0$	$\frac{M(s_1 - s_0)}{1000 \cdot s_1}$	Differenz
Aethylaether	0,0160	0,0146	+ 0,0014	Aethylaether	— 0,0156	— 0,0170	+ 0,0014
Methylalkohol	0,0080	0,0077	+ 0,0003	Methylalkohol	— 0,0033	— 0,0035	+ 0,0002
Azeton	0,0076	0,0075	+ 0,0001	Azeton	— 0,0057	— 0,0062	+ 0,0005
Toluol	0,0010	0,0012	— 0,0002	Toluol	— 0,0016	— 0,0014	— 0,0002
Schwefelkohlenstoff	— 0,0368	— 0,0342	— 0,0026	Schwefelkohlenstoff	0,0210	0,0232	— 0,0022
Chloroform	— 0,0547	— 0,0540	— 0,0007	Chloroform	0,0481	0,0488	— 0,0007
Azeton in Chloroform	— 0,0500	— 0,0507	+ 0,0007	Chloroform in Azeton	0,0555	0,0557	— 0,0002

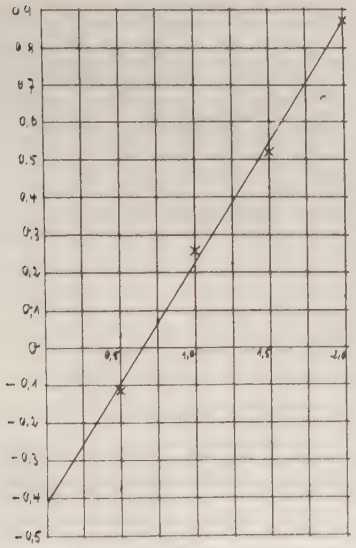
Anhang.



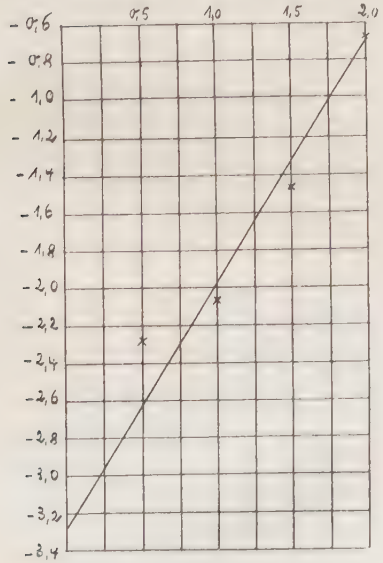
Schwefelkohlenstoff in Benzol.



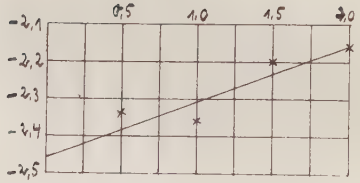
Benzol in Schwefelkohlenstoff.



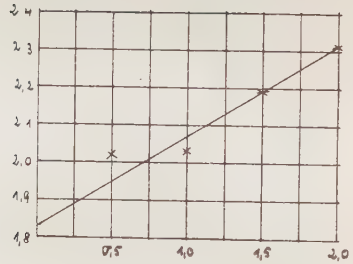
Benzol in Chloroform.



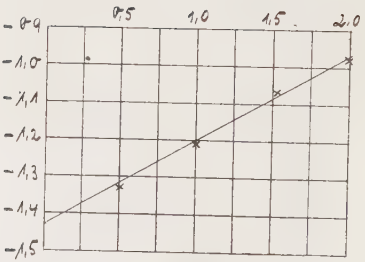
Chloroform in Benzol.



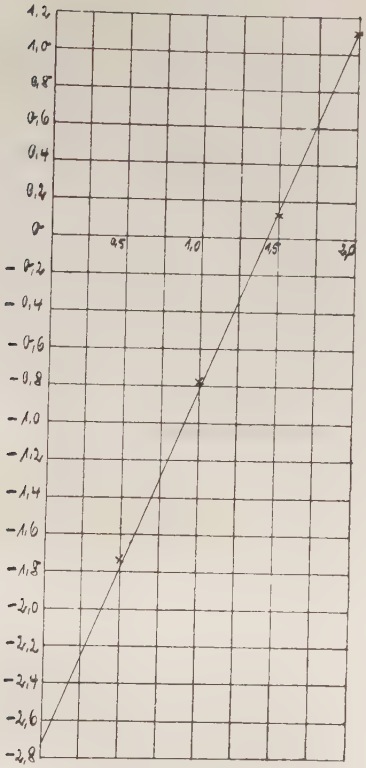
Azeton in Benzol.



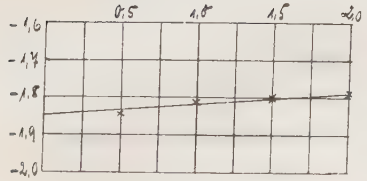
Benzol in Azeton.



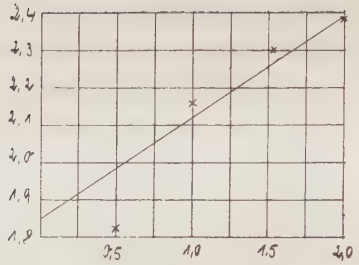
Azeton in Chloroform.



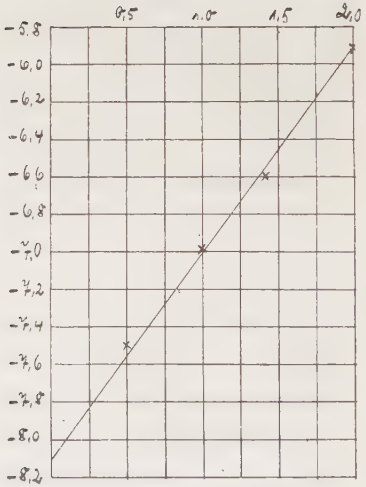
Chloroform in Azeton.



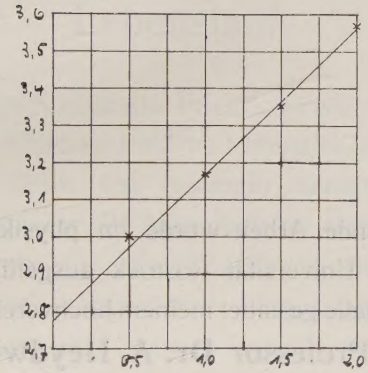
Methylalkohol in Benzol.



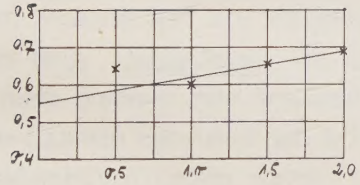
Benzol in Methylalkohol.



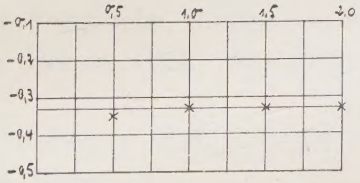
Aethylaether in Benzol.



Benzol in Aethylaether.



Toluol in Benzol.



Benzol in Toluol.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor **Dr. A. Heydweiller**

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die liebenswürdige Unterstützung, die mir stets von seiner Seite zu teil wurde.

Lebenslauf.

Ich, Anton Konstantin Friedrich Ferdinand Schulze, wurde am 7. Februar 1882 zu Rotenditmold bei Kassel als jüngster Sohn des nunmehr verstorbenen Kgl. Eisenbahnzugführers Wilhelm Schulze und seiner Frau Wilhelmine geb. Stuckmann geboren und bin evangelisch-lutherischer Konfession. Vom 6. Lebensjahre an besuchte ich die städtische Vorschule zu Kassel und vom 9. Lebensjahre an die dortige Oberrealschule, welche ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte in Marburg, München und Bonn Physik, Chemie nebst Mineralogie, Mathematik und Geographie. Von Herbst 1904 bis Herbst 1908 unterbrach ich mein Studium und war während dieser Zeit als Privatlehrer tätig. Darauf bezog ich die Universität Rostock, um mein Studium zum Abschluß zu bringen. Ich bestand das Examen rigorosum am 9. Februar 1911.

Meine akademischen Lehrer waren

in Marburg: die Herren Prof.: Bauer, Cohen, von Dalwigk, Drevermann, Feußner, Hensel, Heß, Kayser, Kühnemann, Melde, Natorp, Richarz, Schaum, Schröder, Zincke,

in München: die Herren Prof.: Döhlemann, Korn, Lindemann, Pringsheim, Röntgen, v. Weber,

in Bonn: die Herren Prof.: Baeumcker, Erdmann, Pohlig,

in Rostock: die Herren Prof.: Golther, Heydweiller, Staude, Ule, Weber.

Lebenslauf.